

密度瓶法复检配制酒中酒精度含量的 不确定度分析

蔡伊娜^{1,2*}, 李翔², 丁晶², 黄锦云², 包先雨¹

(1. 深圳市检验检疫科学研究院, 深圳 518045; 2. 深圳海关食品检验检疫技术中心, 深圳 518000)

摘要: **目的** 分析密度瓶法复检配制酒酒精度含量的各实验步骤产生的不确定度。**方法** 以复检配制酒为研究对象, 按照 GB 5009.225—2016《食品安全国家标准 酒中乙醇浓度测定》的第一法密度瓶法的要求, 并根据 CNAS-GL06《化学分析中不确定度的评估指南》、JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》, 测得复检配制酒酒精度含量的不确定度。**结果** 在 95%的置信区间下, 复检配制酒的酒精度测量结果为 $(10.18 \pm 0.14)\% \text{vol}$, $k=2$ 。**结论** 密度瓶法测定复检配制酒的不确定度主要来源为样品的复杂性、密度瓶温度计校准和测量重复性引入的随机效应。

关键词: 密度瓶法; 复检; 配制酒; 酒精度; 不确定度

Uncertainty evaluation for the determination of alcohol content in re-test compound wine by pycnometric method

CAI Yi-Na^{1,2*}, LI Xiang², DING Jing², HUANG Jin-Yun², BAO Xian-Yu¹

(1. Shenzhen Academy of Inspection and Quarantine, Shenzhen 518045, China;
2. Shenzhen Customs Food Inspection and Quarantine Center, Shenzhen 518000, China)

ABSTRACT: Objective To analyze the uncertainty generated by each experimental step in the retesting of alcohol content of compound wine by pycnometric method. **Methods** According to GB 5009.225—2016 “Determination of Ethanol Concentration in National Standard for Food Safety”, alcohol content in re-test compound wine was determined by pycnometric method, and according to CNAS-GL06 “Guidance on Quantifying Uncertainty in Chemical Analysis”, JJF1059.1—2012 “Evaluation and Expression of Measurement Uncertainty”, the uncertainty evaluation for determination of alcohol content in re-test compound wine was measured. **Results** Under the 95% confidence interval, the measurement result of alcohol content in re-test compound wine was $(10.18 \pm 0.14)\% \text{vol}$, with the expansion factor $k=2$. **Conclusion** The main sources of uncertainty in the determination of retested liquor by pycnometric method are the complexity of sample, the random effect introduced by the calibration of density bottle thermometer and the measurement repeatability.

KEY WORDS: pycnometric method; re-test; compound wine; alcohol content; uncertainty

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1605405)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program (2019YFC1605405)

*通信作者: 蔡伊娜, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 1530210935@qq.com

*Corresponding author: CAI Yi-Na, Senior Engineer, Shenzhen Customs Food Inspection and Quarantine Center, Shenzhen, Guangdong, No.1011, Fuqiang Road, Nanshan District, Shenzhen 518045, China. E-mail: 1530210935@qq.com

0 引言

近年来, 国家监管机构对酒类的食品安全监督抽检实施计划中, 酒精度与甲醇、铅、甜蜜素等安全指标均作为必检项目之一^[1], 说明酒精度是酒类饮品重要的质量指标之一, 也是酒类生产企业和市场监管部门重点监控指标。据统计, 2020 年 01 月—2020 年 09 月作者所在单位承接的复检酒样中, 83.3% 复检酒样的检测项目为酒精度, 其中 80% 的复检酒精度的酒样为配制酒, 测定方法均要求按 GB 5009.225—2016《食品安全国家标准 酒中乙醇浓度测定》^[2]的第一法密度瓶法执行, 初检结果均不符合执行标准中所要求“酒精度标签示值与实测值之差不得超过 $\pm 1\% \text{vol}$ ”。关于密度瓶法测量酒中酒精度的不确定度评定有部分文献报道^[3-6], 但关于密度瓶法测定配制酒的不确定度评定的研究较少。然而配制酒营养丰富、成分复杂, 常常出现浑浊或沉淀, 容易产生测量的不确定度^[7-12]。而复检样品量一般比较有限, 如何能按照国家标准测量配制酒复检样品, 在重复性条件下获得的 2 次独立测定结果的绝对差值不得超过 $0.5\% \text{vol}$, 并有效避免复检实验步骤产生的较大的误差, 从而提高测定结果的准确性和可靠性, 具有重要意义。

2015 年 10 月 1 日起实施的新的《食品安全法》^[13]第八十八条规定食品生产经营者对其生产经营的食品检验结果有异议的可以申请复检, 复检结论为最终检验结论。可见, 食品复检结论在技术上等同于技术仲裁结论^[14]。因此, 为了提高检测质量, 复检过程中开展了酒精度测量不确定度的评定工作是必不可少的。本文研究根据 CNAS-GL06《化学分析中不确定度的评估指南》^[15]、JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》^[16]规定的方法, 利用配制酒酒精度的判定标准 GB 2757—2012《食品安全国家标准 蒸馏酒及其配制酒》^[17]对密度瓶法复检配制酒酒精度测量时产生的不确定度进行综合分析和研究, 建立数学模型, 以标准的方法、严密的考虑和科学的计算, 分析配制酒在使用密度瓶法测量时的不确定度, 从而找出影响结果的相关分量, 在实际操作中可据此对相关环节进行重点控制, 为复检样品测量质量控制提供科学、准确的依据, 并为密度瓶法测量配置酒中酒精度含量的研究提供溯源性质量控制建议。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与设备

复检配制酒样品: 采自深圳海关食品检验检疫技术中心, 125 mL/瓶, 2 瓶, 酒精度标示值为 $12.8\% \text{vol}$ 。

乙醇(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 乙醚(化学纯, 北京百奥莱博科技有限公司)。

Mettler Toledo XS204 型分析天平[瑞士梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]; MP-50C 高精度恒温水浴槽(上海一恒科学仪器有限公司)。

1.2 实验方法

依据标准 GB 5009.225—2016《食品安全国家标准 酒中乙醇浓度的测定》^[2]中第一法密度瓶法, 以蒸馏法去除样品中的不挥发性物质, 用密度瓶法测出试样 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时的密度, 查附录 A 酒精水溶液密度与酒精度对照表, 求得在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时乙醇含量的体积分数, 即为酒精度。

1.3 测定结果

密度计算公式

$$\rho_{20}^{20} = \rho_0 \times \frac{m_2 - m + A}{m_1 - m + A}$$

$$A = \rho_U \times \frac{m_1 - m}{997.0}$$

式中:

ρ_{20}^{20} —样品在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时的密度, g/L;

ρ_0 —蒸馏水在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时的密度值, 998.20 g/L ;

m_2 —密度瓶和试样在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时的质量, g;

m —密度瓶的质量, g;

A —空气浮力的校正值;

m_1 —密度瓶与水在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时的质量, g;

ρ_U ——干燥空气在 $20\text{ }^\circ\text{C}$, 1013.25 hPa 时的密度, 约 1.2 g/L ;

997.0 ——蒸馏水与干燥空气在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时的密度值之差, g/L。

根据试样的密度 ρ_{20}^{20} , 查 GB 5009.225—2016《食品安全国家标准 酒中乙醇浓度的测定》附录 A, 即得酒精度。

1.4 数学模型

$$X = \bar{X} + \Delta X$$

X ——修正后样品酒精度的测定结果, $\% \text{vol}$;

\bar{X} ——同一复检样品重复测定结果的算术平均值, $\% \text{vol}$;

ΔX ——修正值, $\% \text{vol}$ 。

2 结果与分析

2.1 不确定度来源判定

根据参考文献^[3-6], 从测定原理结合实际测定过程可知, 量取、定容、读数、称量、器皿的校准参数等都会引入不确定度。“除此之外, 应充分考虑样品的复杂性和重复检测、修约因子对测定结果引入的不确定度”。因此, 本文密度瓶法测量不确定度主要来源如图 1 所示。

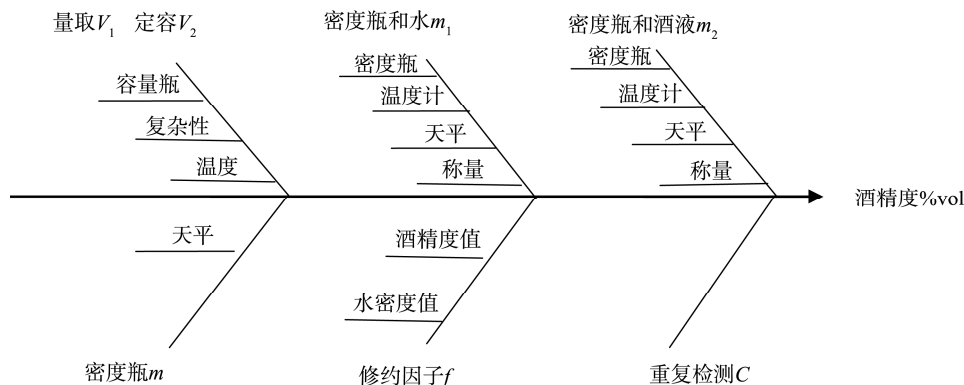


图 1 酒精度测量不确定度分量来源

Fig.1 Sources of uncertainty component in alcohol measurement

2.2 测量数据及结果

测量数据及结果见表 1。

表 1 测量数据及结果
Table 1 Test data and results

平行样	试样 1		试样 2	
	1	2	3	4
密度瓶/(m/g)	41.8224	42.6756	44.5280	43.3472
密度瓶+水/(m/g)	93.6872	94.6604	96.5842	95.3501
密度瓶+试样/(m/g)	92.9728	93.9465	95.8683	94.6367
ρ_{20}^{20}	984.47	984.51	984.49	984.52
酒精度/(%vol)	10.20	10.17	10.18	10.15
平均值/(%vol)	10.18			
RSD/%	2.08			

2.3 测量不确定度的识别分析及量化计算

2.3.1 试样量取引入的相对不确定度

2.3.1.1 容量瓶体积测量的重复性的标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V_1)$

取酒样和蒸馏后定容用同一只 100 mL 容量瓶, 不确定度来源于容量瓶测量体积的重复性偏差。相同温度下重复测量容量瓶中纯水的质量, 以纯水质量的标准偏差来近似得到容量瓶体积测量重复性偏差^[18], 10 次测得纯水质量: 99.689、99.659、99.676、99.617、99.638、99.645、99.666、99.652、99.639、99.671 g, 平均值为 99.655 g; 在 4 °C 时水的最大密度为 1 g/mL, 在常温常压是指 20.0 °C±0.1 °C 和一个大气压的环境下水的密度都小于 1 g/mL, 但一般为了方便计算时, 20.0 °C±0.1 °C 温度下水的密度值取 1 g/mL; 体积重复性不确定度:

$$\text{标准不确定度: } u(V_1) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (m_i - \bar{m})^2}{n-1}} = 0.0213 \text{ g}。$$

$$\text{相对校准不确定度: } u_{\text{rel}}(V_1) = \frac{u(V_1)}{100} = \frac{0.0213}{100} = 2.13 \times 10^{-4}。$$

2.3.1.2 容量瓶的容量允差的标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V_1)$

根据 GB 5009.225—2016 标准要求, 样品用 100 mL 的 A 级容量瓶量取, 根据 JJG 196—2006《常用玻璃量器检定规程》^[18]中 6.2 条容量允差规定, 100 mL 的 A 级容量瓶最大容量允许误差为 ±0.10 mL, 按三角分布考虑, $k = \sqrt{6}$, 则,

$$\text{标准不确定度: } u(V_1) = \frac{U(V_1)}{k} = \frac{0.10}{\sqrt{6}} = 0.0408 \text{ mL}。$$

$$\text{相对校准不确定度: } u_{\text{rel}}(V_1) = \frac{u(V_1)}{100} = \frac{0.0408}{100} = 4.08 \times 10^{-4}。$$

2.3.1.3 样品复杂性引入的标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V_e)$

由于复检试样属于复杂基质的配制酒, 工作人员易对量器刻度度产生视力误差, 按 0.5% 计算^[19], 按均匀分布计, $k = \sqrt{3}$, 为 B 类不确定度评定, 因此工作人员刻度读数视力误差引入的标准不确定度为:

$$\text{标准不确定度: } u(V_e) = \frac{U(V_e)}{k} = \frac{0.005 \times 100}{\sqrt{3}} =$$

$$2.89 \times 10^{-1} \text{ mL}。$$

$$\text{相对校准不确定度: } u_{\text{rel}}(V_e) = \frac{u(V_e)}{100} = \frac{2.89 \times 10^{-1}}{100} =$$

$$2.89 \times 10^{-3}。$$

2.3.1.4 温度波动影响体积的标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V_1)$

为计算酒试样的体积膨胀系数, 经查《新编酒精密度浓度和温度常用数据表》^[20]中表 II“酒精溶液密度与温度和体积浓度关系表”, 10%vol 酒精在 20 °C 附近的密度见表 2。

表 2 10%vol 酒精溶液在不同温度下的密度
Table 2 Density of 10%vol alcohol at different temperature

项目	指标		
温度/°C	19	20	21
密度/(g/L)	984.95	984.71	984.46

则 10%vol 酒试样密度的变化率约为 0.245, 由于玻璃材质相对于液体的体积膨胀系数很小, 因此实验室温度引起的容量瓶体积变化忽略不计。在水浴温度控制 $20.0\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的酒液受温度波动影响体积, 按均匀分布计, $k=\sqrt{3}$, 则其产生的体积不确定度:

$$\text{标准不确定度: } u(V_t) = \frac{U(V_t)}{k} = \frac{2.45 \times 10^{-4} \times 100 \times 0.1}{\sqrt{3}} =$$

$1.41 \times 10^{-3}\text{ mL}$ 。

$$\text{相对校准不确定度: } u_{\text{rel}}(V_t) = \frac{u(V_t)}{100} = \frac{1.41 \times 10^{-3}}{100} =$$

1.41×10^{-5} 。

2.3.1.5 合成标准不确定度评定 $u_{\text{rel}}(V_1)$

试样量取过程中, 各相对标准不确定度分量的数值及其贡献详见图 2, 将上述不确定度合成相对标准不确定度,

$$u_{\text{rel}}(V_1) = \sqrt{u_{\text{rel}}(V_r)^2 + u_{\text{rel}}(V_e)^2 + u_{\text{rel}}(V_i)^2 + u_{\text{rel}}(V_t)^2} = 2.93 \times 10^{-3}。$$

2.3.2 试样定容引入的相对不确定度计算 $u_{\text{rel}}(V_2)$

试样量取和定容均采用同一只 100 mL 容量瓶, 因此试样定容引入的相对不确定度分量与试样量取一致。

2.3.3 密度瓶称量引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(m)$

密度瓶称量过程中, 仅受天平校准不确定度影响。该实验使用的电子天平, 规格为最大量程 220 g, 精度为 0.0001 g。如表 1 所示, 4 个密度瓶称量平均值为 43.0933 g。天平不确定度可有其校准证书给出, 其测量结果的扩展不确定度 $U(m_T)=0.3\text{ mg}$, $k=2$, 则,

$$\text{标准不确定度: } u(m) = \frac{U(m)}{k} = \frac{0.3}{2} = 0.15\text{ mg}。$$

$$\text{相对校准不确定度: } u_{\text{rel}}(m) = \frac{u(m)}{43.0933} = \frac{0.15 \times 10^{-3}}{43.0933} =$$

3.48×10^{-6} 。

2.3.4 密度瓶和水的称量引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(m_1)$

2.3.4.1 天平校准的标准不确定度 $u_{\text{rel}}(m_{1T})$

如表 1 所示, 密度瓶和水 4 次称量平均值为 95.0705 g。天平不确定度如 2.3.3 所述, 则天平校准引入的不确定度:

$$\text{标准不确定度: } u(m_{1T}) = \frac{U(m_{1T})}{k} = \frac{0.3}{2} = 0.15\text{ mg}。$$

$$\text{相对校准不确定度: } u_{\text{rel}}(m_{1T}) = \frac{u(m_{1T})}{95.0705} = \frac{0.15 \times 10^{-3}}{95.0705} =$$

1.58×10^{-6} 。

2.3.4.2 称量偏差的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(m_{1r})$

密度瓶和水称量偏差来源于密度瓶测量体积的重复性偏差。 $20.0\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下重复测量容量瓶和水的质量, 10 次测得水和密度瓶的质量: 93.6891、93.6783、93.7054、93.6674、93.7186、93.6758、93.7246、93.6992、93.6659、93.6477 g, 平均值为 93.6872 g; $20.0\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下水的密度值取 1 g/mL ; 称量偏差的相对校准不确定度:

$$\text{标准不确定度: } u(m_{1r}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (m_i - \bar{m})^2}{n-1}} = 0.0247\text{ g}。$$

$$\text{相对校准不确定度: } u_{\text{rel}}(m_{1r}) = \frac{0.0247}{25 \times 1.0} = 9.88 \times 10^{-4}。$$

2.3.4.3 密度瓶容量校准的标准不确定度 $u_{\text{rel}}(m_{1V})$

本实验使用的密度瓶不确定度由其校准证书给出: 其扩展不确定度 $u(m_{1V})=0.03\text{ mL}$, $k=2$, 则其相对校准不确定度:

$$\text{标准不确定度: } u(m_{1V}) = \frac{U(m_{1V})}{k} = \frac{0.03}{2} = 0.015\text{ mL}。$$

$$\text{相对校准不确定度: } u_{\text{rel}}(m_{1V}) = \frac{u(m_{1V})}{25.0} = \frac{0.015}{25.0} =$$

0.6×10^{-3} 。

2.3.4.4 密度瓶温度计校准的标准不确定度 $u_{\text{rel}}(m_{1t})$

本实验使用的密度瓶所附温度计由其校准证书给出: 其所附温度计的扩展不确定度 $u(m_{1t})=0.15\text{ }^{\circ}\text{C}$, 按三角分布考虑, $k=\sqrt{6}$, 则其相对校准不确定度:

$$\text{标准不确定度: } u(m_t) = \frac{U(m_t)}{k} = \frac{0.15}{\sqrt{6}} = 0.0612\text{ }^{\circ}\text{C}。$$

$$\text{相对校准不确定度: } u_{\text{rel}}(m_t) = \frac{u(m_t)}{20.0} = \frac{0.0612}{20.0} =$$

3.06×10^{-3} 。

2.3.4.5 温度波动影响体积的标准不确定度 $u_{\text{rel}}(m_{1p})$

实验室环境温度波动范围一般为 $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 因温度波动影响体积。水密度的变化率约为 0.206, 由于玻璃材质相对于液体的体积膨胀系数很小, 因此实验室温度校准引起的容量瓶体积变化忽略不计, 温度波动按均匀分布计, $k=\sqrt{3}$, 则 25 mL 密度瓶由于温度波动产生的体积不确定度:

$$\text{标准不确定度: } u(m_{1p}) = \frac{U(m_{1p})}{k} = \frac{2.06 \times 10^{-4} \times 25 \times 5}{\sqrt{3}} =$$

$1.49 \times 10^{-2}\text{ mL}$ 。

$$\text{相对校准不确定度: } u_{\text{rel}}(m_{1p}) = \frac{u(m_{1p})}{25} = \frac{1.49 \times 10^{-2}}{25} =$$

5.96×10^{-4} 。

2.3.4.6 合成标准不确定度评定

将上述不确定度进行合成, 得到合成相对标准不确定度, 如下所示:

$$u_{\text{rel}}(m_1) = \sqrt{\frac{u_{\text{rel}}(m_{1T})^2 + u_{\text{rel}}(m_{1r})^2 + u_{\text{rel}}(m_{1V})^2}{+u_{\text{rel}}(m_{1t})^2 + u_{\text{rel}}(m_{1p})^2}} = 3.32 \times 10^{-3}。$$

2.3.5 密度瓶和配制酒液的称量引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(m_2)$

2.3.5.1 天平校准的标准不确定度 $u_{\text{rel}}(m_{2T})$

如表 1 所示, 密度瓶和复检酒液 4 次称量平均值为 94.3561 g。天平不确定度如 2.3.3 所述, 则天平校准引入的

不确定度如下:

$$\text{标准不确定度: } u(m_{2T}) = \frac{U(m_{2T})}{k} = \frac{0.3}{2} = 0.15 \text{ mg}。$$

$$\text{相对校准不确定度: } u_{\text{rel}}(m_{2T}) = \frac{u(m_{2T})}{94.3561} = \frac{0.15 \times 10^{-3}}{94.3561} = 1.59 \times 10^{-6}。$$

2.3.5.2 密度瓶温度计读数的标准不确定度 $u_{\text{rel}}(m_{2t})$

密度瓶温度计的读数最小分度值为 $0.05 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 即读数偏移的最大可能值的半宽区间为 $0.025 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 取矩形分布, $k=\sqrt{3}$, 则密度瓶温度计读数不确定度:

$$\text{标准不确定度: } u(m_{2t}) = \frac{U(m_{2t})}{k} = \frac{0.025}{\sqrt{3}} = 0.0144 \text{ }^{\circ}\text{C}。$$

$$\text{相对标准不确定度: } u_{\text{rel}}(m_{2t}) = \frac{u(m_{2t})}{20.0} = \frac{0.0144}{20.0} = 7.20 \times 10^{-4}。$$

2.3.5.3 温度波动影响体积的标准不确定度 $u_{\text{rel}}(m_{2p})$

实验室环境温度波动范围一般为 $\pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 因温度波动影响体积。如 2.3.4.5 所述, $10\% \text{ vol}$ 酒试样密度的变化率约为 0.245 , 由于玻璃材质相对于液体的体积膨胀系数很小, 因此实验室温度校准引起的容量瓶本身体积变化忽略不计, 温度波动按均匀分布计, $k=\sqrt{3}$, 则 25 mL 密度瓶由于温度波动产生的体积不确定度:

$$\text{标准不确定度: } u(m_{2p}) = \frac{U(m_{2p})}{k} = \frac{2.45 \times 10^{-4} \times 25 \times 5}{\sqrt{3}} =$$

$$1.77 \times 10^{-2} \text{ mL}。$$

$$\text{相对校准不确定度: } u_{\text{rel}}(m_{2p}) = \frac{u(m_{2p})}{25} = \frac{1.77 \times 10^{-2}}{25} =$$

$$7.08 \times 10^{-4}。$$

2.3.5.4 合成标准不确定度评定

密度瓶和酒液称量引入的相对不确定度不仅包括

2.3.5 上述的标准不确定度分量, 还包括 2.3.4.2、2.3.4.3、2.3.4.4 的相对校准不确定度分量。

将上述不确定度分量进行合成, 得到合成相对标准不确定度, 如下所示:

$$u_{\text{rel}}(m_2) = \sqrt{\frac{u_{\text{rel}}(m_{2r})^2 + u_{\text{rel}}(m_{2T})^2 + u_{\text{rel}}(m_{2p})^2}{u_{\text{rel}}(m_{2r})^2 + u_{\text{rel}}(m_{2T})^2 + u_{\text{rel}}(m_2)^2}} = 3.43 \times 10^{-3}。$$

2.3.6 修约值引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(f)$

2.3.6.1 评定水密度值 ρ_0 修约的测量不确定度 $u_{\text{rel}}(\rho_0)$

水的密度值精确值为 998.203 g/L , 本标准中取 998.20 g/L , 其不确定度主要来源于:

$$\text{标准不确定度: } u(\rho_0) = \frac{0.01}{2 \times \sqrt{3}} = 0.00289\% \text{ vol}。$$

$$\text{相对校准不确定度: } u_{\text{rel}}(\rho_0) = \frac{0.00289}{998.20} = 2.90 \times 10^{-6}。$$

2.3.6.2 评定酒精度值修约的不确定度 $u_{\text{rel}}(J)$

标准规定测量结果修约至一位小数, 本实验结果为 $10.18\% \text{ vol}$, 实验结果修约为 $10.2\% \text{ vol}$, 存在修约不确定度。

$$\text{标准不确定度: } u(J) = \frac{0.1}{2 \times \sqrt{3}} = 0.0289\% \text{ vol}。$$

$$\text{相对校准不确定度: } u_{\text{rel}}(J) = \frac{0.0289}{10.2} = 2.83 \times 10^{-3}。$$

2.3.6.3 合成标准不确定度评定

将上述不确定度进行合成, 得到合成相对标准不确定度。

$$u_{\text{rel}}(f) = \sqrt{u_{\text{rel}}(\rho_0)^2 + u_{\text{rel}}(X_t)^2} = 2.83 \times 10^{-3}。$$

2.3.7 测量重复性的标准不确定度 $u_{\text{rel}}(C)$

如表 1 所示, 进行测量, 4 次测量结果为 $10.20\% \text{ vol}$ 、 $10.17\% \text{ vol}$ 、 $10.18\% \text{ vol}$ 、 $10.15\% \text{ vol}$, 平均测量结果为 $10.18\% \text{ vol}$, 4 次独立测定结果的绝对差值不得超过 $0.5\% \text{ vol}$, 该检测结果有效。4 次测量的不确定度如下:

$$\text{标准不确定度: } u(C) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{4-1}} =$$

$$0.0294\% \text{ vol}。$$

$$\text{相对校准不确定度: } u_{\text{rel}}(C) = \frac{0.0294}{10.2} = 2.88 \times 10^{-3}。$$

2.3.8 合成相对标准不确定度及扩展不确定度

由图 1 知, 复检试样的酒精度含量的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(X)$ 可合成为:

$$u_{\text{rel}}(X) = \sqrt{u_{\text{rel}}(V_1)^2 + u_{\text{rel}}(V_2)^2 + u_{\text{rel}}(m)^2 + u_{\text{rel}}(m_1)^2 + u_{\text{rel}}(m_2)^2 + u_{\text{rel}}(f)^2 + u_{\text{rel}}(C)^2} = 6.93 \times 10^{-3}。$$

$$u(X) = u_{\text{rel}}(X) \times X_{\text{平均}} = 6.93 \times 10^{-3} \times 10.18 = 0.0705\% \text{ vol}。$$

根据测量不确定度评定指南对一般实验室的要求, 置信度为 95% , $k=2$, 其扩展不确定度为 $U(X) = k \times u(X) = 2 \times 0.0705 = 0.1410 \approx 0.14\% \text{ vol}$ 。

2.3.9 测量结果及其不确定度报告

结合其扩展不确定度, 在 95% 置信水平上, 该复检配制酒酒精度测量结果表示为 $X = (10.18 \pm 0.14)\% \text{ vol}$, $k=2$ 。

3 结论与讨论

3.1 各类相对不确定度分量及贡献值

实验过程中, 量取、定容、称量等实验步骤均会引入不确定度, 各相对标准不确定度分量的数值及其贡献详见表 3。

表3 复检配制酒的各类相对不确定度分量及贡献值
Table 3 Relative standard uncertainty components and their contributions of re-test compound wine

不确定度来源	不确定度分量	相对不确定度	贡献值/%
试样量取	容量瓶体积测量的重复性	0.000213	0.88
	容量瓶的容量允差	0.000408	1.69
	样品复杂性	0.00289	12.00
	温度波动影响体积	0.0000141	0.06
试样定容	容量瓶体积测量的重复性	0.000213	0.88
	容量瓶的容量允差	0.000408	1.69
	样品复杂性	0.00289	12.00
	温度波动影响体积	0.0000141	0.06
密度瓶称量	天平校准	0.00000348	0.01
	密度瓶称量的重复性	0.000988	4.10
密度瓶和水称量	天平校准	0.00000158	0.01
	温度波动影响体积	0.000594	2.47
	密度瓶容量校准	0.000600	2.49
	密度瓶温度计校准	0.00306	12.70
	密度瓶称量的重复性	0.000988	4.10
密度瓶和配制酒称量	天平校准	0.00000159	0.01
	温度波动影响体积	0.000708	2.94
	密度瓶容量校准	0.000600	2.49
	密度瓶温度计校准	0.00306	12.70
	密度瓶温度计读数	0.000720	2.99
修约值引入	水密度值修约	0.00000290	0.01
	酒精度值修约	0.00283	11.75
测量重复性	测量重复性	0.00288	11.96
共计		0.02408775	100

通过表3分析发现,影响密度瓶法测量配制酒中酒精度含量的因素所占的比例由大到小为:密度瓶和酒液的称量>密度瓶和水的称量>试样的量取、定容>密度瓶的称量。在修约值固定不变的前提下,对该实验不确定度贡献值较大的有:样品的复杂性、密度瓶温度计校准和测量重复性引入的不确定度分量。

3.2 复检配制酒复检的注意事项

综上所述,在密度瓶法测定配制酒的过程中,我们应遵循以下注意事项:

(1)实验人员应以科学严谨的工作态度受理复检工作,一定要严格按照标准操作,操作环境、操作规范等多方面加强质量控制,杜绝检测质量事故的发生。

(2)加强仪器的维护保养及定期校验,提高测量的准确度来减小不确定度,尤其是确保所使用的密度瓶及其配套

使用的温度计处于最佳状态,确保检验结果的准确有效。

(3)尽可能增加平行样的测定次数,提高检验者的操作技能,降低样品复杂性引入的不确定度,确保检验数据和结论准确、可靠。

(4)宜将所建立的复检配制酒的酒精度含量的不确定度评价方法应用于日常酒精度检测中,对接近不合格检测结果进行不确定度评定,能有效地避免了复检结果的误判,确保检测结果对产品合格判定具有指导意义。

参考文献

- [1] 国家市场监督管理总局.国家食品安全监督抽检实施细则(2019版)[EB/OL]. 2019.
State administration of market supervision. Detailed rules for the implementation of random inspection in the state food safety supervision(2019)[EB/OL]. 2019.

- [2] GB 5009.266—2016 食品安全国家标准 酒中乙醇浓度测定[S].
GB 5009.266—2016 National food safety standard-Determination of ethanol concentration in wine [S].
- [3] 符郁馥, 刘冬妮, 周玉玲, 等. 密度瓶法测定糯米酒中酒精度的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(14): 4726-4729.
FU YF, LIU DN, ZHOU YL, *et al.* Uncertainty evaluation for determination of alcohol degree in glutinous rice wine by pycnometer method [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(14): 4726-4729.
- [4] 王开宇, 张露月, 都芸, 等. 密度瓶法测量白酒中酒精度的不确定度评定[J]. 酿酒科技, 2019, (7): 104-109.
WANG KY, ZHANG LY, DU Y, *et al.* Evaluation of the uncertainties in the measurement of alcohol content in baijiu by density bottle method [J]. *Liquor-Mak Sci Technol*, 2019, (7): 104-109.
- [5] 秦楚君, 孙文佳, 汪廷彩, 等. 白兰地酒精度测量的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(13): 4171-4173.
QIN CJ, SUN WJ, WANG TC, *et al.* Evaluation of uncertainty of measurement of alcohol content in brandy [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(13): 4171-4173.
- [6] 蒋益中. 密度瓶法测定葡萄酒中酒精体积分数的不确定度评定[J]. 工业计量, 2011, 21(5): 33-35.
JIANG YZ. Evaluation of the uncertainties in the measurement of alcohol content in wine by density bottle method [J]. *Ind Metrol*, 2011, 21(5): 33-35.
- [7] 涂行浩, 张弘, 郑华, 等. 玛咖发酵酒工艺优化[J]. 食品与发酵工业, 2015, 41(1): 156-161.
TU XH, ZHANG H, ZHENG H, *et al.* Fermentation optimization of maca fermented wine [J]. *Food Ferment Ind*, 2015, 41(1): 156-161.
- [8] 明红梅, 曹新志, 董瑞丽. 松针枸杞灵芝保健酒的研制[J]. 食品与机械, 2010, 26(4): 120-122.
MING HM, CAO XZ, DONG RL. Study on healthy spirits of pine needle ganoderma wolfberry [J]. *Food Mach*, 2010, 26(4): 120-122.
- [9] 张玲, 曾婉玲, 李春海. 菠萝蜜露酒加工工艺研究[J]. 食品研究与开发, 2015, 36(4): 94-98.
ZHANG L, ZENG WL, LI CH. Study on processing technology of jackfruit liqueur [J]. *Food Res Dev*, 2015, 36(4): 94-98.
- [10] 左蕾蕾, 曾里, 曾凡骏. 一种提高免疫力的三菇保健酒的研制[J]. 酿酒, 2011, 38(2): 74-76.
ZUO LL, ZENG L, ZENG FJ. Development of edible fungus healthy liquor [J]. *Liquor Making*, 2011, 38(2): 74-76.
- [11] 施汉钰, 刘瑰琦, 葛江丽, 等. 美味牛肝菌酒饮品配制工艺的研究[J]. 林业科技, 2014, 39(6): 29-31.
SHI HY, LIU GQ, GE JL, *et al.* Study on the preparation technology of *Boletus edulis* liquor [J]. *For Sci Technol*, 2014, 39(6): 29-31.
- [12] 王洪, 罗惠波, 黄治国, 等. 我国配制酒沉淀形成原因及处理方法研究进展[J]. 中国酿造, 2016, 35(8): 9-12.
WANG H, LUO HB, HUANG ZG, *et al.* Research progress of causes and removal of precipitation in integrated alcoholic drinks [J]. *China Brewing*, 2016, 35(8): 9-12.
- [13] 中华人民共和国主席令第 21 条 中华人民共和国食品安全法[S].
Article 21 of the President of the People's Republic of China. Food Safety Law of the People's Republic of China [S].
- [14] 李霞, 叶琳洁, 郭欢迎, 等. 食品复检工作中存在的问题与对策探讨[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(21): 5781-5784.
LI X, YE LJ, GUO HY, *et al.* Discussion on problems and countermeasures in food re-inspection [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(21): 5791-5784.
- [15] CNAS-GL06 化学分析中不确定度的评估指南[S].
CNAS-GL06 Guide for the evaluation of uncertainty in chemical analysis [S].
- [16] JJF 1059.1—2012 测量不确定度评定与表示[S].
JJF 1059.1—2012 Evaluation and expression of measurement uncertainty [S].
- [17] GB 2757—2012 食品安全国家标准 蒸馏酒及其配制酒[S].
GB 2757—2012 National food safety standard-Distilled liquor and its blended alcoholic drink [S].
- [18] JJG 196—2006 常用玻璃量器检定规程[S].
JJG 196—2006 Verification regulation of working glass container [S].
- [19] 柴宗龙, 袁彩霞, 周鑫魁, 等. 气相色谱法测定黄瓜中丙溴磷农药残留量的测量不确定度评定[J]. 食品工业科技, 2020, 41(12): 238-244.
CAI ZL, YUAN CX, ZHOU XK, *et al.* Evaluation of uncertainty in determination of profenofos residues in cucumber by gas chromatography [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2020, 41(12): 238-244.
- [20] 李兴华, 陈大舟, 徐彦发. 新编酒精密度浓度和温度常用数据表[M]. 北京: 中国计量出版社, 2008.
LI XH, CHEN DZ, XU YF. New table of alcohol density, concentration and temperature [M]. Beijing: China Metrology Publishing House, 2008.

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



蔡伊娜, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: 1530210935@qq.com